

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Certificate of Accuracy

I, Aron Davidson of TransPerfect Translations, Inc. do hereby declare that the following is to the best of my knowledge and belief a true and correct translation of the following **German Patent Document 1 909 870 into English**. A copy of the translated text as well as the original German is attached.

I so declare under penalty of perjury under the laws of the State of California on this 18th day of June, 2001.

Aron Davidson
TransPerfect Translations, Inc.
San Diego, California

ATLANTA
BOSTON
CHICAGO
DALLAS
DETROIT
FRANKFURT
HOUSTON
LONDON
LOS ANGELES
MIAMI
MINNEAPOLIS
NEW YORK
PARIS
PHILADELPHIA
SAN DIEGO
SAN FRANCISCO
SEATTLE
WASHINGTON, DC

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN [logo] PATENT OFFICE

52)

German classification:

48 a, 5/48

10)11)

Disclosure document 1 909 870

21)

File no.:

P 19 09 870.5

22)

Date of application:

February 27, 1969

43)

Date of disclosure

September 10, 1970

Issuance priority:

-

30) Union priority

32)

Date:

-

33)

Country:

-

51)

File no.:

-

54)

Title:

Process for galvanic deposition of metals onto porous
molded bodies

61)

Addition to:

-

62)

Division from:

-

71)

Applicant

Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt [German Gold
and Silver Refinery], formerly Roessler, 6000 Frankfurt

Agent:

-

72)

Named as inventor:

Schlüter, Karl, 6450 Hanan;
Tillessen, Dr. Ulrich, 6454 Großauheim

Notification pursuant to art. 7 §1 para. 2 No. 1 of the law of 9/4/67 (Federal Law Gazette
I p. 960): -

[lower left] DT 1909870

[printer information]

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT, FORMERLY ROESSLER

Frankfurt/Main, Weißfrauenstrasse 9

Process for the galvanic deposition of metals onto porous molded bodies.

The invention concerns a process for the galvanic deposition of metals onto the external and internal surfaces of porous metallic or pre-metallized nonmetallic molded bodies.

Porous molded bodies have been used in recent times in greatly varying fields of process engineering, such as filter technology, fluidized-bed technology, surface technology, and boundary layer technology.

Porous molded bodies are produced by sintering moldings made of metal granulates, metal powders, or metal fibers. The multifaceted and continuously growing possibilities for usage, particularly in apparatus engineering, can be attributed to the similarity of behavior of porous metal frits in many characteristics to the original material in the compact state and therefore to their ability to be worked and welded with or without cutting. Particularly in filter technology, metal frits are superior to the typical ceramic and organic materials, even, due to their resistance, at high temperatures.

However, the corrosion rates of porous sintered metals in an aggressive medium are significantly higher than compact metals.

The porous body encloses an irregularly divided pore cavity with a large internal surface inside its multiply connected internal surface. Due to the close relationship between surface and corrosion, porous sintered materials are more susceptible to corrosion than compact materials. Even the formation of protective passive layers, which is generally desired, is often undesirable in sintered metals, because it can lead to the solid matter bridges between the individual metal grains becoming more brittle or weaker. The corrosion can proceed so far that finally the sintered material disintegrates into the initial granulate under even slight mechanical strain. Because fritted materials made of corrosion resistant metals, e.g. the noble metals, are very expensive, often do not have sufficient strength, and their production in larger dimensions causes technical difficulties, surface improvement of frits made of non-noble metals is desirable in many cases, particularly through deposition of a noble metal which is less susceptible to corrosion.

Even those sintered metals which are used as catalyzers by using their inner surface can be produced much more cheaply if they are not manufactured from the catalyzer metal, which is typically expensive, but rather a metal coating consisting of the catalyzer is applied to the inner surface of a cheaper metal framework. Possibilities for use particularly arise here in the production of electrodes for fuel cells.

It is well known that cathodic metal deposition on rough surfaces predominantly occurs on the projecting peaks and

edges, which are, as the collection points of electrical field lines, especially activated for metal deposition. These active points are preferably supplied with metal ions due to the natural convection in the Nernst diffusion layer designated as the cathode film, while depletion of cations occurs in difficult to reach cracks, holes, and pores. Movement of the electrolyte only provides a small amount of help in this case, because the electrolyte has already come to rest in the so-called Prandtl flow layer.

Therefore, it was not possible until now to apply a uniformly thick metal coating on porous metal bodies through galvanic deposition, particularly not on the internal surfaces of the porous body.

It was therefore the object of the present invention to find a process which ensures the galvanic deposition of metal coatings with a uniform coating thickness on both the external and internal surfaces of a porous metallic or pre-metallized non-metallic molded body.

It was then found that a nearly uniform galvanic metal deposition can be achieved on both the external and internal metallic surfaces of the porous molded body if the electrolyte is pressed through the pores of the molded body serving as the cathode at a speed of 20 to 150 cm/sec, preferably at a speed of 80 to 130 cm/sec.

These measures ensure a strong electrolyte movement in the pore space. Because the average pore width

of the porous molded body is smaller by an order of magnitude than the layer thickness of the Prandtl flow layer, completely different deposition conditions are present in the process according to the invention than in normal galvanization with agitated electrolytes. Due to the high flow speed within the restricted pore space, outstanding possibilities for diffusion are created due to turbulence and uniform metal ion transport is thereby made possible, even at difficult to reach points of open pores.

Soluble and insoluble anodes can be used in the process according to the invention for galvanization of porous sintered bodies. In each case, it is easily possible, through suitable arrangement of the electrodes and the electrolyte supply, to achieve a targeted and uniform metal deposition over the entire surface (external and internal surfaces) of the molded body. The electrolytes are advantageously caused to flow from the anode to the cathode. If the molded body is very thick-walled, then a reduction of the coating thickness of the metal deposition in the direction of flow of the electrolyte will be observed. This disadvantage can be prevented by timed reversal of the flow direction of the electrolyte and by the placement of two anodes.

Otherwise, the operating conditions that have been proven in galvanizing technology in regard to electrolyte composition, the addition of inhibitors, pH value, temperature, and current density are maintained, with the cathodic current density relative to the total surface and preferably kept between 0.2 and 0.7 A/dm².

In the following, the process will be described in more detail in several examples. The fritted material made of stainless steel used in the experiments has an average pore width of approximately $25\ \mu$ within a pore interval of $10\text{--}50\ \mu$. The total surface is approximately $160\ \text{cm}^2/\text{cm}^3$.

Example 1

The first experiment was to galvanically nickel-plate a filter tube of 100 mm in length, 70 mm in diameter, and 3 mm wall thickness.

In order to achieve galvanization of the test body on the internal surface, a nickel sulfate electrolyte of a typical composition was pumped at a speed of $50\ \text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ through the cathode wall. The porous tube was sealed fluid-tight on both ends by means of plates made of electrically insulating materials and the electrolyte was introduced into the porous cylinder through a concentrically positioned nickel tube, which was wired as an anode, and pressed from the inside to the outside through the porous tube wall. The cathodic current density relative to the inner surface was approximately $0.3\ \text{A}/\text{dm}^2$. The result was a nickel coating, firmly adhering to the internal and external surface of the test cylinder, with an almost uniform coating thickness which could be reproducibly adjusted via the duration of the electrolysis. The cathodic current yield was 96%.

Example 2

A large filter plate made of stainless steel with the dimensions $300 \times 200 \times 6\ \text{mm}$ was to be galvanically silvered. For this purpose, the plate was clamped plane-parallel as the cathode between two soluble anodes.

The intermediate spaces on both sides of the cathode were each sealed fluid-tight to the outside with a frame made of electrically insulating material. In order to allow a uniformly thick metal coating to be applied over the entire wall thickness of the plate, the direction of the electrolyte flow, which had a speed of 120 cm/sec., was reversed by means of a valve control two times per minute. First, the nickel precoat typical in silvering was applied, and then silvering was performed in the cyanide bath with a current density, relative to the total surface, of 0.6 A/dm². In this way, a uniform silver coating was applied to the external and internal surfaces with a current yield of 100%.

Example 3

A cylinder of the shape described in example 1 was gilded in an alkaline gold electrolyte containing iron cyanide after the application of an nickel precoat. The cathodic current density relative to the entire surface was 0.4 A/dm² at an electrolyte speed of 80 cm/sec. The result was a gold deposition, firmly adhering over the entire surface, which was deposited with a current yield of 98%.

A uniform galvanization of the internal surface was also achieved under the operating conditions according to the invention when the metal to be deposited had a poor throwing power. Similarly to porous metallic or metallically conducting molded bodies, such as graphite, porous nonmetallic molded bodies, which were pre-metallized through currentless deposition or other processes,

such as those made of, for example, ceramic or plastics, could be provided with a further, nearly uniformly thick metal coating on their external and internal surfaces through the process according to the invention.

Besides the coatings made of nickel, silver, and gold mentioned in the examples, other metals which are known for galvanic baths could also be deposited. Other metals and alloys besides stainless steel, such as nickel, copper, chrome, or brass, could also be used for the porous molded body and/or the pre-metallized coatings.

PATENT CLAIMS

1. Process for the galvanic deposition of uniformly thick metal coatings on the external and internal surfaces of porous metallic or pre-metallized nonmetallic molded bodies of any desired shape, characterized in that the electrolyte is pressed with a flow speed of 20 to 150 cm/sec through the pores of the molded bodies serving as the cathode.
2. Process according to claim 1, characterized in that the flow speed is 80 to 130 cm/sec.
3. Process according to claim 1 and 2, characterized in that a cathodic current density of 0.2 to 0.7 A/dm² is preferably used, with the cathodic current density relative to the internal and external surfaces of the molded body.
4. Process according to claims 1 to 3, characterized in that the electrolyte flows in the direction from the anode to the porous molded body serving as the cathode.
5. Process according to claims 1 to 4, characterized in that the porous molded body serving as the cathode is located between two anodes and the flow direction of the electrolyte is rhythmically reversed.

Frankfurt/Main, 2/25/69

Schn/Bi

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 48 a, 5/48

⑤

⑩

⑪

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1909 870

Aktenzeichen: P 19 09 870.5

Anmeldetag: 27. Februar 1969

Offenlegungstag: 10. September 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallen auf poröse Formkörper

⑥

Zusatz zu: —

⑦

Ausscheidung aus: —

⑧

Anmelder:

Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler,
6000 Frankfurt

Vertreter: —

⑨

Als Erfinder benannt:

Schlitter, Karl, 6450 Hanau;
Tillessen, Dr. Ulrich, 6454 Großauheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1957 (BGBl. I S. 950): —

DT 1909870

1905870

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORMALS ROESSLER
Frankfurt/Main, Weißfrauenstrasse 9

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallen auf
poröse Formkörper.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallen auf den äusseren und inneren Oberflächen von porösen, metallischen oder vormetallisierten nichtmetallischen Formkörpern.

Poröse Formkörper werden in neuerer Zeit auf den verschiedensten Gebieten der Verfahrenstechnik verwendet, wie beispielsweise in der Filtertechnik, der Fließbetttechnik, der Oberflächen- und der Grenzflächentechnik.

Poröse metallische Formkörper werden durch Sintern von Presslingen aus Metallgranulaten, Metallpulvern oder auch Metallfasern hergestellt. Die vielfältigen und ständig wachsenden Verwendungsmöglichkeiten besonders im Apparatebau sind darauf zurückzuführen dass poröse Metallriten in vielen Eigenschaften sich ähnlich wie der Grundwerkstoff im kompakten Zustand verhalten und daher sowohl spanlos bzw. spanabhebend bearbeitet als auch geschweisst werden können. Besonders in der Filtertechnik sind die Metallriten den herkömmlichen keramischen und organischen Werkstoffen überlegen und aufgrund ihrer Beständigkeit auch bei hohen Temperaturen.

Die Korrosionsraten poröser Sintermetalle in einem aggressiven Medium sind jedoch deutlich höher als beim kompakten Metall.

009837/1783

1909870

- 2 -

Der poröse Körper umschliesst mit seiner mehrfach zusammenhängenden Innenfläche einen unregelmässig zerteilten Porenraum mit grosser innerer Oberfläche. Wegen des engen Zusammenhangs zwischen Oberfläche und Korrosion sind poröse Sinterwerkstoffe korrosionsanfälliger als Kompaktwerkstoffe. Selbst die im allgemeinen erwünschte Bildung schützender Passivschichten ist beim Sintermetall vielfach unerwünscht, da sie zur Versprödung bzw. Schwächung der Feststoffbrücken zwischen den einzelnen Metallkörnern führt. Die Korrosion kann so weit gehen, dass schliesslich der Sinterwerkstoff bei nur geringer mechanischer Beanspruchung in das Ausgangsgranulat zerfällt. Da Frittenmaterialien korrosionsbeständiger Metalle, z.B. der Edelmetalle, sehr teuer sind, eine oft nicht ausreichende Festigkeit besitzen und ihre Herstellung in grösseren Abmessungen technische Schwierigkeiten bereitet, ist eine Oberflächenveredelung an Fritten aus unedleren Metallen in vielen Fällen wünschenswert, insbesondere durch Abscheidung eines edleren, weniger korrosionsanfälligen Metalls.

Auch solche Sintermetalle, die unter Ausnutzung ihrer inneren Oberfläche als Katalysatoren eingesetzt werden, lassen sich vielfach billiger herstellen, wenn sie nicht aus dem meist teuren Katalysatormetall gefertigt werden, sondern eine aus dem Katalysator bestehende Metallschicht auf die innere Oberfläche eines billigeren Metallgerüsts aufgetragen wird. Besondere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich hier bei der Herstellung von Elektroden für Brennstoffzellen.

Es ist bekannt, dass die kathodische Metallabscheidung auf rauhen Flächen vorwiegend an den herausragenden Spitzen und

- 3 -

009837/1793

1305070

- 3 -

Kanten erfolgt, die als Sammelstellen elektrischer Feldlinien für eine Metallabscheidung in besonderer Weise aktiviert sind. Diese Aktivstellen werden durch die natürliche Konvektion in der als Kathodenfilm bezeichneten Nernst'schen Diffusionsschicht bevorzugt mit Metallionen versorgt, während in schwer zugänglichen Rissen, Löchern und Poren eine Verarmung an Kationen eintritt. Eine Elektrolytbewegung bringt dabei nur wenig Abhilfe, da diese bereits in der sogenannten Prandtl'schen Strömungsschicht zur Ruhe kommt.

Es war deshalb bisher nicht möglich, auf poröse Metallkörper durch galvanische Abscheidung eine gleichmässig dicke Metallschicht aufzubringen, insbesondere nicht auf die inneren Oberflächen der porösen Körper.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu finden, das es gestattet, sowohl auf die äusseren als auch auf die inneren Oberflächen eines porösen, metallischen oder vormetallisierten nichtmetallischen Formkörpers Metallschichten einheitlicher Schichtdicken galvanisch abzuscheiden.

Es wurde nun gefunden, dass sowohl auf den äusseren als auch auf den inneren metallischen Oberflächen eines porösen Formkörpers eine nahezu gleichmässige galvanische Metallabscheidung erreicht werden kann, wenn der Elektrolyt mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 150 cm/sec, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 80 bis 130 cm/sec, durch die Poren des als Kathode dienenden Formkörpers gepresst wird.

Durch diese Massnahme wird für eine starke Elektrolytbewegung im Porenraum gesorgt. Da die mittlere Porenweite

- 4 -

009837/1793

1909870

- 4 -

der porösen Formkörper um eine Grössenordnung kleiner ist als die Schichtdicke der Prandtl'schen Strömungsschicht, liegen bei dem erfindungsgemässen Verfahren gänzlich andere Abscheidungsbedingungen vor als bei der normalen Galvanisierung mit bewegtem Elektrolyten. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des engen Porenraumes werden infolge Turbulenz ausgezeichnete Diffusionsmöglichkeiten geschaffen und somit ein gleichmässiger Metallionentransport auch an schwer zugänglichen Stellen offener Poren ermöglicht.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Galvanisierung poröser Sinterkörper kann mit löslichen und unlöslichen Anoden gearbeitet werden. In jedem Fall ist es durch geeignete Anordnung der Elektroden und des Elektrolytzulaufs in einfacher Weise möglich, eine gezielte und gleichmässige Metallabscheidung über der Gesamtoberfläche (äussere und innere Oberfläche) des Formkörpers zu erreichen. Vorteilhafterweise lässt man den Elektrolyten von der Anode zur Kathode hin strömen. Ist der Formkörper sehr dickwandig, so wird eine Abnahme der Schichtdicke des Metallniederschlags in der Strömungsrichtung des Elektrolyten beobachtet. Durch taktweises Umkehren der Strömungsrichtung des Elektrolyten und durch Anordnung zweier Anoden kann dieser Nachteil behoben werden.

Im übrigen werden die in der Galvanotechnik bewährten Arbeitsbedingungen hinsichtlich Elektrolytzusammensetzung, Inhibitorenzusatz, pH-Wert, Temperatur und Stromdichte beibehalten, wobei die kathodische Stromdichte auf die Gesamtoberfläche bezogen und vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,7 A/dm² gehalten wird.

- 5 -

009837/1783

1909870

- 5 -

Das Verfahren wird im folgenden an einigen Beispielen näher erläutert. Das bei den Versuchen verwendete Frittenmaterial aus Edelstahl hatte innerhalb eines Porenintervalls von 10 - 50 μ eine mittlere Porenweite von ca. 25 μ . Die Gesamtoberfläche betrug ca. 160 cm²/cm³.

Beispiel 1

Zunächst wurde versucht, ein Filterrohr von 100 mm Länge, 70 mm Durchmesser und 3 mm Wandstärke galvanisch zu vernickeln.

Um auch auf der inneren Oberfläche eine Galvanisierung des Probekörpers zu erreichen, wurde ein Nickelsulfatelektrolyt üblicher Zusammensetzung mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/cm².s durch die Kathodenwand gepumpt. Das poröse Rohr wurde an seinen beiden Stirnseiten mittels Platten aus elektrisch isolierenden Werkstoffen flüssigkeitsdicht verschlossen und der Elektrolyt durch ein konzentrisch angeordnetes und als Anode geschaltetes Nickelrohr in den porösen Zylinder einge-
leitet und von innen nach aussen durch die poröse Rohrwand gedrückt. Die auf die innere Oberfläche bezogene kathodische Stromdichte betrug rund 0,3 A/dm². Das Ergebnis war eine auf der inneren und äusseren Oberfläche des Probezylinders fest anhaftende Nickelschicht nahezu einheitlicher Schichtdicke, die über die Elektrolysedauer reproduzierbar eingestellt werden konnte. Die kathodische Stromausbeute betrug 96 %.

Beispiel 2

Es sollte eine grosse Filterplatte aus Edelstahl mit den Abmessungen 300 x 200 x 6 mm galvanisch versilbert werden. Zu diesem Zweck wurde die Platte als Kathode zwischen zwei löslichen Anoden planparallel eingespannt. Die Zwischen-

- 6 -

009837/1793

1909870

- 6 -

Räume zu beiden Seiten der Kathode wurden mit je einem Rahmen aus elektrischem Isolationsmaterial nach aussen flüssigkeitsdicht abgeschlossen. Um eine über der gesamten Wandstärke der Platte gleichmässig dicke Metallschicht auftragen zu können, wurde die Richtung des Elektrolytstroms, der eine Geschwindigkeit von 120 cm/sec. hatte, mittels einer Ventilsteuerung zweimal pro Minute umgekehrt. Zunächst wurde die bei der Versilberung übliche Nickelzwischen-schicht aufgebracht und sodann in einem Cyanidbad mit einer auf die Gesamtoberfläche bezogenen Stromdichte von $0,6 \text{ A/dm}^2$ versilbert. Auf diese Weise wurde eine gleichmässige Silberschicht auf der äusseren und der inneren Oberfläche mit einer Stromausbeute von 100 % aufgetragen.

Beispiel 3

Ein Zylinder in der im Beispiel 1 beschriebenen Form wurde nach dem Aufbringen einer Nickelzwischen-schicht in einem alkalischen eisenocyanidhaltigen Gold-elektrolyten vergoldet. Es wurde mit unlöslichen Edeltstahlanoden gearbeitet. Die kathodische Stromdichte betrug bei einer Elektrolytgeschwindigkeit von 80 cm/sec. $0,4 \text{ A/dm}^2$ bezogen auf die Gesamtoberfläche. Das Ergebnis war ein über der gesamten Oberfläche fest haftender Goldniederschlag, der mit einer Stromausbeute von 98 % abgeschieden worden war.

Unter den erfindungsgemässen Arbeitsbedingungen wird auch dann eine gleichmässige Galvanisierung der inneren Oberfläche erreicht, wenn das abzuseheidende Metall eine schlechte Streufähigkeit besitzt. Gleichermassen wie poröse, metallische oder metallischleitende Formkörper, wie Graphit, können auch poröse, durch stromlose Abscheidung oder sonstige Ver-

- 7 -

009837/1793

1909870

- 7 -

fahren vormetallisierte, nichtmetallische Formkörper, wie beispielsweise aus Keramik oder Kunststoffen, durch das erfindungsgemässe Verfahren mit einer weiteren, nahezu gleichmässig dicken Metallschicht auf den äusseren und inneren Oberflächen versehen werden.

Ausser den in den Beispielen genannten Nickel- Silber- und Goldschichten können auch andere Metalle, für die galvanische Bäder bekannt sind, abgeschieden werden. Auch für die porösen Formkörper bzw. die vormetallisierten Schichten können ausser Edelstahl andere Metalle und Legierungen, wie beispielsweise Nickel, Kupfer, Chrom oder Messing, Verwendung finden.

- 8 -

009837/1793

- 8 -

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung gleichmäßig dicker Metallschichten auf die äusseren und inneren Oberflächen von beliebig geformten, porösen, metallischen oder vormetallisierten nichtmetallischen Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 bis 150 cm/sec. durch die Poren des als Kathode dienenden Formkörpers gepresst wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömungsgeschwindigkeit 80 bis 130 cm/sec. beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass mit einer kathodischen Stromdichte von vorzugsweise 0,2 bis 0,7 A/cm² gearbeitet wird, wobei die kathodische Stromdichte auf die innere und äussere Oberfläche des Formkörpers sich bezieht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt in Richtung von der Anode zu dem als Kathode dienenden porösen Formkörper fliesst.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der als Kathode dienende poröse Formkörper zwischen zwei Anoden angeordnet wird und die Strömungsrichtung des Elektrolyten rhythmisch umgekehrt wird.

Frankfurt/Main, 25.2.1969

Schn/Bl

009837/1793



⑤2

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1909 870

Aktenzeichen: P 19 09 870.5

Anmeldetag: 27. Februar 1969

Offenlegungstag: 10. September 1970

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallen auf poröse Formkörper

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler,
6000 Frankfurt

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Schlüter, Karl, 6450 Hanau;
Tillessen, Dr. Ulrich, 6454 Großauheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1909870

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDEANSTALT VORMALS ROESSLER
Frankfurt/Main, Weißfrauenstrasse 9

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallen auf
poröse Formkörper.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallen auf den äusseren und inneren Oberflächen von porösen, metallischen oder vormetallisierten nichtmetallischen Formkörpern.

Poröse Formkörper werden in neuerer Zeit auf den verschiedensten Gebieten der Verfahrenstechnik verwendet, wie beispielsweise in der Filtertechnik, der Fliessbettechnik, der Oberflächentechnik und der Grenzflächentechnik.

Poröse metallische Formkörper werden durch Sintern von Presslingen aus Metallgranulaten, Metallpulvern oder auch Metallfasern hergestellt. Die vielfältigen und ständig wachsenden Verwendungsmöglichkeiten besonders im Apparatebau sind darauf zurückzuführen dass poröse Metallfritten in vielen Eigenschaften sich ähnlich wie der Grundwerkstoff im kompakten Zustand verhalten und daher sowohl spanlos bzw. spanabhebend bearbeitet als auch geschweisst werden können. Besonders in der Filtertechnik sind die Metallfritten den herkömmlichen keramischen und organischen Werkstoffen überlegen und aufgrund ihrer Beständigkeit auch bei hohen Temperaturen.

Die Korrosionsraten poröser Sintermetalle in einem aggressiven Medium sind jedoch deutlich höher als beim kompakten Metall.

Der poröse Körper umschliesst mit seiner mehrfach zusammenhängenden Innenfläche ein unregelmässig zerteilten Porenraum mit grosser innerer Oberfläche. Wegen des engen Zusammenhangs zwischen Oberfläche und Korrosion sind poröse Sinterwerkstoffe korrosionsanfälliger als Kompaktwerkstoffe. Selbst die im allgemeinen erwünschte Bildung schützender Passivschichten ist beim Sintermetall vielfach unerwünscht, da sie zur Versprödung bzw. Schwächung der Feststoffbrücken zwischen den einzelnen Metallkörnern führt. Die Korrosion kann so weit gehen, dass schliesslich der Sinterwerkstoff bei nur geringer mechanischer Beanspruchung in das Ausgangsgranulat zerfällt. Da Frittenmaterialien korrosionsbeständiger Metalle, z.B. der Edelmetalle, sehr teuer sind, eine oft nicht ausreichende Festigkeit besitzen und ihre Herstellung in grösseren Abmessungen technische Schwierigkeiten bereitet, ist eine Oberflächenveredelung an Fritten aus unedleren Metallen in vielen Fällen wünschenswert, insbesondere durch Abscheidung eines edleren, weniger korrosionsanfälligen Metalls.

Auch solche Sintermetalle, die unter Ausnutzung ihrer inneren Oberfläche als Katalysatoren eingesetzt werden, lassen sich vielfach billiger herstellen, wenn sie nicht aus dem meist teuren Katalysatormetall gefertigt werden, sondern eine aus dem Katalysator bestehende Metallschicht auf die innere Oberfläche eines billigeren Metallgerüsts aufgetragen wird. Besondere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich hier bei der Herstellung von Elektroden für Brennstoffzellen.

Es ist bekannt, dass die kathodische Metallabscheidung auf rauhen Flächen vorwiegend an den herausragenden Spitzen und

- 3 -

Kanten erfolgt, die als Sammelstellen elektrischer Feldlinien für eine Metallabscheidung in besonderer Weise aktiviert sind. Diese Aktivstellen werden durch die natürliche Konvektion in der als Kathodenfilm bezeichneten Nernst'schen Diffusionsschicht bevorzugt mit Metallionen versorgt, während in schwer zugänglichen Rissen, Löchern und Poren eine Verarmung an Kationen eintritt. Eine Elektrolytbewegung bringt dabei nur wenig Abhilfe, da diese bereits in der sogenannten Prandtl'schen Strömungsschicht zur Ruhe kommt.

Es war deshalb bisher nicht möglich, auf poröse Metallkörper durch galvanische Abscheidung eine gleichmässig dicke Metallschicht aufzubringen, insbesondere nicht auf die inneren Oberflächen der porösen Körper.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu finden, das es gestattet, sowohl auf die äusseren als auch auf die inneren Oberflächen eines porösen, metallischen oder vormetallisierten nichtmetallischen Formkörpers Metallschichten einheitlicher Schichtdicken galvanisch abzuscheiden.

Es wurde nun gefunden, dass sowohl auf den äusseren als auch auf den inneren metallischen Oberflächen eines porösen Formkörpers eine nahezu gleichmässige galvanische Metallabscheidung erreicht werden kann, wenn der Elektrolyt mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 150 cm/sec, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 80 bis 130 cm/sec, durch die Poren des als Kathode dienenden Formkörpers gepresst wird.

Durch diese Massnahme wird für eine starke Elektrolytbewegung im Porenraum gesorgt. Da die mittlere Porenweite

- 4 -

der porösen Formkörper um eine Grössenordnung kleiner ist als die Schichtdicke der Prandtl'schen Strömungsschicht, liegen bei dem erfindungsgemässen Verfahren gänzlich andere Abscheidungsbedingungen vor als bei der normalen Galvanisierung mit bewegtem Elektrolyten. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des engen Porenraumes werden infolge Turbulenz ausgezeichnete Diffusionsmöglichkeiten geschaffen und somit ein gleichmässiger Metallionentransport auch an schwer zugänglichen Stellen offener Poren ermöglicht.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Galvanisierung poröser Sinterkörper kann mit löslichen und unlöslichen Anoden gearbeitet werden. In jedem Fall ist es durch geeignete Anordnung der Elektroden und des Elektrolytzulaufs in einfacher Weise möglich, eine gezielte und gleichmässige Metallabscheidung über der Gesamtoberfläche (äussere und innere Oberfläche) des Formkörpers zu erreichen. Vorteilhafterweise lässt man den Elektrolyten von der Anode zur Kathode hin strömen. Ist der Formkörper sehr dickwandig, so wird eine Abnahme der Schichtdicke des Metallniederschlags in der Strömungsrichtung des Elektrolyten beobachtet. Durch taktweises Umkehren der Strömungsrichtung des Elektrolyten und durch Anordnung zweier Anoden kann dieser Nachteil behoben werden.

Im übrigen werden die in der Galvanotechnik bewährten Arbeitsbedingungen hinsichtlich Elektrolytzusammensetzung, Inhibitorenzusatz, pH-Wert, Temperatur und Stromdichte beibehalten, wobei die kathodische Stromdichte auf die Gesamtoberfläche bezogen und vorzugsweise zwischen $0,2$ und $0,7 \text{ A/dm}^2$ gehalten wird.

009837/1793

Das Verfahren wird im folgenden an einigen Beispielen näher erläutert. Das bei den Versuchen verwendete Frittenmaterial aus Edelstahl hatte innerhalb eines Porenintervalls von 10 - 50 μ eine mittlere Porenweite von ca. 25 μ . Die Gesamtoberfläche betrug ca. 160 cm²/cm³.

Beispiel 1

Zunächst wurde versucht, ein Filterrohr von 100 mm Länge, 70 mm Durchmesser und 3 mm Wandstärke galvanisch zu vernickeln.

Um auch auf der inneren Oberfläche eine Galvanisierung des Probekörpers zu erreichen, wurde ein Nickelsulfatelektrolyt üblicher Zusammensetzung mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/cm².s durch die Kathodenwand gepumpt. Das poröse Rohr wurde an seinen beiden Stirnseiten mittels Platten aus elektrisch isolierenden Werkstoffen flüssigkeitsdicht verschlossen und der Elektrolyt durch ein konzentrisch angeordnetes und als Anode geschaltetes Nickelrohr in den porösen Zylinder einge-
leitet und von innen nach aussen durch die poröse Rohrwand gedrückt. Die auf die innere Oberfläche bezogene kathodische Stromdichte betrug rund 0,3 A/dm². Das Ergebnis war eine auf der inneren und äusseren Oberfläche des Probezylinders fest anhaftende Nickelschicht nahezu einheitlicher Schichtdicke, die über die Elektrolysedauer reproduzierbar eingestellt werden konnte. Die kathodische Stromausbeute betrug 96 %.

Beispiel 2

Es sollte eine grosse Filterplatte aus Edelstahl mit den Abmessungen 300 x 200 x 6 mm galvanisch versilbert werden.

Zu diesem Zweck wurde die Platte als Kathode zwischen zwei löslichen Anoden planparallel eingespannt. Die Zwischen-

räume zu beiden Seiten der Kathode wurden mit je einem Rahmen aus elektrischem Isolationsmaterial nach aussen flüssigkeitsdicht abgeschlossen. Um eine über der gesamten Wandstärke der Platte gleichmässig dicke Metallschicht auftragen zu können, wurde die Richtung des Elektrolytstroms, der eine Geschwindigkeit von 120 cm/sec. hatte, mittels einer Ventilsteuerung zweimal pro Minute umgekehrt. Zunächst wurde die bei der Versilberung übliche Nickelzwichenschicht aufgebracht und sodann in einem Cyanidbad mit einer auf die Gesamtoberfläche bezogenen Stromdichte von $0,6 \text{ A/dm}^2$ versilbert. Auf diese Weise wurde eine gleichmässige Silberschicht auf der äusseren und der inneren Oberfläche mit einer Stromausbeute von 100 % aufgetragen.

Beispiel 3

Ein Zylinder in der im Beispiel 1 beschriebenen Form wurde nach dem Aufbringen einer Nickelzwichenschicht in einem alkalischen eisencyanidhaltigen Goldelektrolyten vergoldet. Es wurde mit unlöslichen Edelstahlanoden gearbeitet. Die kathodische Stromdichte betrug bei einer Elektrolytgeschwindigkeit von 80 cm/sec. $0,4 \text{ A/dm}^2$ bezogen auf die Gesamtoberfläche. Das Ergebnis war ein über der gesamten Oberfläche fest haftender Goldniederschlag, der mit einer Stromausbeute von 98 % abgeschieden worden war.

Unter den erfindungsgemässen Arbeitsbedingungen wird auch dann eine gleichmässige Galvanisierung der inneren Oberfläche erreicht, wenn das abzuscheidende Metall eine schlechte Streufähigkeit besitzt. Gleichermassen wie poröse, metallische oder metallischleitende Formkörper, wie Graphit, können auch poröse, durch stromlose Abscheidung oder sonstige Ver-

009837/1793

- 7 -

fahren vormetallisierte, nichtmetallische Formkörper, wie beispielsweise aus Keramik oder Kunststoffen, durch das erfindungsgemässe Verfahren mit einer weiteren, nahezu gleichmässig dicken Metallschicht auf den äusseren und inneren Oberflächen versehen werden.

Ausser den in den Beispielen genannten Nickel- Silber- und Goldschichten können auch andere Metalle, für die galvanische Bäder bekannt sind, abgeschieden werden. Auch für die porösen Formkörper bzw. die vormetallisierten Schichten können ausser Edelstahl andere Metalle und Legierungen, wie beispielsweise Nickel, Kupfer, Chrom oder Messing, Verwendung finden.

- 8 -

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung gleichmässig dicker Metallschichten auf die äusseren und inneren Oberflächen von beliebig geformten, porösen, metallischen oder vormetallisierten nichtmetallischen Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 bis 150 cm/sec. durch die Poren des als Kathode dienenden Formkörpers gepresst wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömungsgeschwindigkeit 80 bis 130 cm/sec. beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass mit einer kathodischen Stromdichte von vorzugsweise 0,2 bis 0,7 A/dm² gearbeitet wird, wobei die kathodische Stromdichte auf die innere und äussere Oberfläche des Formkörpers sich bezieht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt in Richtung von der Anode zu dem als Kathode dienenden porösen Formkörper fliesst.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der als Kathode dienende poröse Formkörper zwischen zwei Anoden angeordnet wird und die Strömungsrichtung des Elektrolyten rhythmisch umgekehrt wird.

Frankfurt/Main, 25.2.1969

Schn/Bi

009837/1793